

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-307726

(43)Date of publication of application : 02.11.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-122550

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 24.04.2000

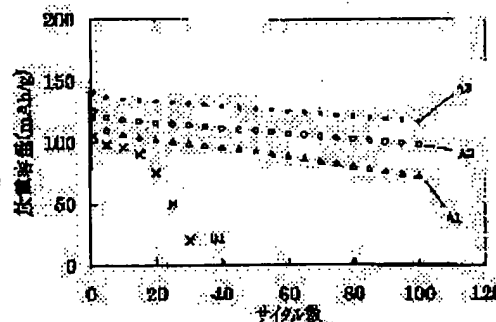
(72)Inventor : KATAYAMA SADAHIRO
INAMASU TOKUO

(54) ELECTRODE MATERIAL AND BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery that employs a material of iron phosphate based active material using inexpensive and resourcefully abundant elements, and that has a high discharge capacity and a stable charge-discharge cycle performance.

SOLUTION: This battery uses an electrode material expressed by the composition formula: $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$, (M is one or more elements selected from among Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Zn, Al, Ga, In, Si and rare earth elements and $0 < x < 0.5$).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-307726

(P2001-307726A)

(43) 公開日 平成13年11月2日 (2001.11.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-122550 (P2000-122550)

(22) 出願日 平成12年4月24日 (2000.4.24)

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

(72) 発明者 片山 禎弘

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 稲益 徳雄

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL12 AM03

AM05 AM07 BJ03 BJ16 HJ02

5H050 AA07 AA08 BA17 CA07 CB12

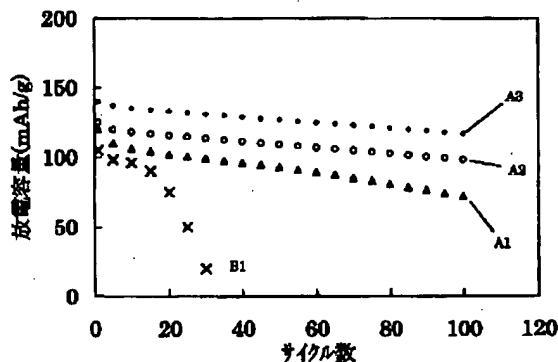
EA24 HA02

(54) 【発明の名称】 電極材料及びそれを用いた電池

(57) 【要約】

【目的】 安価で資源的に豊富な元素を用いたリン酸鉄系活物質材料を用い、高い放電容量と安定した充放電サイクル性能を持ったリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 組成式 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (MはMg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Zn, Al, Ga, In, Si及び希土類元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x < 0.5$) で表わされる電極材料を用いることで、上記目的を達成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (MはMg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Zn, Al, Ga, In, Si及び希土類元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x < 0.5$)で表わされる電極材料

【請求項2】 前記電極材料を用いたリチウム電池

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池用電極材料に関し、特にリチウム電池用正極活物質材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等の層状構造を有する化合物や、 LiMn_2O_4 等のスピネル構造を有する化合物等が提案され、すでに一部が実用化されている。

【0003】これに対し、資源的に豊富で安価なFe元素を使用した正極活物質の研究開発が盛んに行われている。しかしながら、例えば、層状構造を有する LiFeO_2 は電気化学的な活性度が低く、十分な電池特性は得られていない。

【0004】また LiFePO_4 で表されるリン酸化合物は、金属リチウムに対する電位が3.3V程度と高く、且つ、平坦な放電特性を示す特徴があり、Fe元素系正極活物質として有望である。しかしながら、前記 LiFePO_4 は電気化学的容量が100~120mAh/g程度と低く、前記 LiFeO_2 の理論容量170mAh/gに比べると約6割の容量にすぎない。さらに充放電サイクルによる容量低下も大きいといった問題があった。

【0005】また、Padhi, A.K.; Nanjundaswamy, K.S.; Godenough, J.B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. J. Electrochem. Soc. vol. 144, no. 4, 1997, p. 1188-1194. には、Feの一部をMn等の遷移金属で置換した構造である $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (MはMn, Co, Ni)が提案されているが、上記2つの問題を解決するものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記 LiFePO_4 を電池に用いた場合、繰り返し充放電サイクルによる容量低下が大きい原因としては、以下の事が考えられる。

【0007】第一に、 LiFePO_4 を正極活物質として使用した場合、電池の充電に伴うリチウムイオンの脱離反応は、 $\text{Li}_{1-y}\text{FePO}_4$ と FePO_4 との2相共存反応で進むとの考えが前記文献に示されている。ところが、リチウムイオンの挿入脱離に伴う前記2相の相転移速度が遅いため、充放電時の分極が大きくなるものと考えられる。また、前記2相共存反応は、活物質粒子表面から優先的に起こるため、深い放電を行うほど、前記分極が顕著になると考えられる。この結果、活物質粒子

の中心部が無効領域として残るため、理論容量の60%程度の容量しか得られない。さらに、充放電の繰り返しにより、前記無効領域が拡大するため、充放電サイクルの繰り返しに伴う容量低下が大きいと考えられている。

【0008】第二に、 LiFePO_4 の合成時の焼成温度は、例えば一般的な活物質である LiCoO_2 の焼成温度比べて低温であることから、合成時の結晶化度や粒径を制御することが難しい。そのため、得られる LiFePO_4 の粉体は、粒子径が比較的小さく、また、小さな結晶子が乱雑に並んだ結晶構造を持っている。従って、粒子内のイオンの拡散性や電子伝導性が悪く、充放電時の分極が大きくなると考えられる。

【0009】第三に、充放電によるリチウムイオンの挿入脱離に伴い、活物質粒子の体積変化が起り、これが繰り返されることで粒子に亀裂が入ったり、さらに亀裂が進行して粒子が破壊され、微細化される。前記亀裂や微細化により、粒子内のイオン拡散性及び粒子間の電子伝導性が低下し、粒子内ならびに粒子間のインピーダンスが増加するため、放電時の分極が大きくなると考えられる。

【0010】従って、 LiFePO_4 を活物質として用いる電池の容量及び充放電サイクル特性を向上させるためには、充放電に伴う $\text{Li}_{1-y}\text{FePO}_4$ と FePO_4 との相転移速度を早くし、繰り返し充放電によって活物質粒子に亀裂が入ったり破壊されることがなく、イオン伝導性及び電子伝導性が保持されることが求められる。

【0011】本発明は、上記の課題を解決するもので、充放電サイクル特性に優れた高容量で安価なリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の課題を達成するため、本発明は、組成式 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (MはMg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Zn, Al, Ga, In, Si及び希土類元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x < 0.5$)で表わされる電極材料である。また、それを用いたリチウム電池である。

【0013】ここで、置換元素Mは、本発明の正極材料の結晶格子中に組み込まれたとき、リチウムイオンの挿入脱離によって酸化還元されない元素から選ばれたことを最大の特徴としている。

【0014】本発明の電極材料を合成する方法としては、例えば LiFePO_4 を合成する場合と同様の出発原料を用い、FeとMの比が所定値となるように前記出発原料を混合して焼成する方法等を用いることができる。しかしながら、合成方法はこれに限定されるものではない。

【0015】このように合成された本発明の電極材料は、結晶子が成長しており、このような材料を電池の活物質として用いると、充放電によるリチウムイオンの挿入脱離を繰り返しても構造的に安定であり、従って充放

電サイクル性能が向上する。

【0016】これは、置換元素Mの効果により、焼成工程における昇温時にまず低融点の化合物が合成され、その化合物が焼成途中でガラス化することで結晶子の成長が促進され、その結果、比較的高結晶性の粒子が得られるためと考えられる。また、その結果、活物質粒子内の結晶子の向きが揃っているため、リチウムイオンの挿入脱離に伴う体積変化による粒子内の歪みが軽減され、活物質粒子の破壊が起りにくくなる。

【0017】特に、元素MとしてAlやMg等の、Feより軽い元素を用いると、高エネルギー密度を有する電極材料を合成することができる。

【0018】次に、本発明の技術的思想についてさらに詳細に説明する。 LiFePO_4 をリチウム二次電池の正極活物質として使用した場合、電池の充電によって正極活物質からリチウムイオンが脱離され、逆に放電時には正極活物質にリチウムイオンが挿入される。電池の充放電に伴ない、前記正極活物質は組成式 $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_1\text{P}\text{O}_4$ ($0 < y < 1$) で表わされる範囲で、リチウムイオンの挿入脱離が可逆的に行われる。 LiFePO_4 のようなイオン結晶性材料の場合、Li原子やFe原子はイオン化して Li^+ や Fe^{2+} のカチオンになり、リン原子や酸素原子は P^{5-} 、 O^{2-} のアニオンになっている。結晶格子中のリチウムイオンは、これらの前記アニオンに囲まれた配置を取り、前記カチオンと前記アニオンの静電引力によって結晶格子が保たれている。

【0019】そのため、リチウムイオンが結晶格子中から脱離すると、リチウムイオンを囲んでいたアニオン間の静電引力がなくなり、結晶格子の対称性を大きく変えて構造安定性を保持する。逆に、リチウムイオンが脱離している状態の結晶格子内にリチウムイオンが挿入されると、再び結晶格子の対称性を大きく変えて元の状態に戻る。このような、リチウムイオンの挿入脱離による結晶格子の変化は、活物質粒子の体積変化を引き起こす。リチウムイオンの挿入脱離により活物質粒子の体積が膨張伸縮されると、活物質粒子に亀裂が入ったり、破壊され、微細化してしまう。

【0020】さらに、活物質粒子からのリチウムイオンの脱離は粒子の表面から起こるが、 LiFePO_4 においては結晶格子内のリチウムイオンの拡散速度が遅い。また、通常合成される LiFePO_4 粒子は、小さな結晶子が乱雑に入り組んだ構造であるため、結晶子間のイオン拡散も遅い。この結果、粒子表面と粒子中心部とのイオン濃度差が大きくなる。リチウムイオンの前記濃度差は、充放電の電流密度に比例して大きくなる傾向にある。前記濃度差は、結晶格子の体積差につながり、粒子内の体積変化が表面と内部で異なることから、粒子内に大きな歪みが生じ、粒子の亀裂や破壊が加速される。従って、前記体積変化を小さくすること、または、体積変化によって亀裂や破壊されにくい活物質粒子を調整する

ことが求められる。

【0021】 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ の組成式で表わされる複合酸化物において、元素Mが例えばCo等の遷移金属元素の場合、リチウムイオンが挿入脱離されると、前記遷移金属元素が酸化還元されることで電気的中性を保っている。これに対し、本発明の電極材料は、元素Mとしてリチウムイオンの挿入脱離によって酸化還元されない元素を用いるところに特徴がある。即ち、遷移金属元素であるFe元素の一部を、前記酸化還元されない元素Mで置換した構造であり、置換元素Mは $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ の結晶格子中でFeのサイトに均一に分布している。

【0022】本発明の電極材料からリチウムイオンが脱離する際には、脱離によって還元され得るFe元素近傍のリチウムイオンが前記脱離に寄与し、脱離によって還元されない本発明の置換元素M近傍のリチウムイオンは前記脱離に寄与しにくい。このため、脱離しないリチウムイオンが結晶格子内のリチウムイオンサイトに均一に分布した状態で残ることになる。このため、本発明の電極材料を正極活物質として使用すると、充放電によるリチウムイオンの挿入脱離反応は、 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ と $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ との2相共存反応で進むことになる。該2相共存反応の相転移速度は、 $\text{Li}_{1-y}\text{FeP}\text{O}_4$ と FePO_4 との2相共存反応の相転移速度に比べて早く、体積変化も小さいと考えられる。従って、充放電時の分極が小さくなり、高容量でかつ充放電サイクルによる容量低下の少ない長寿命のリチウム二次電池を提供できる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの記述により限定されるものではない。また、以下の実施例に記載された活物質の出発原料、製造方法、正極、負極、電解質、セパレータ及び電池形状などに限定されるものではない。本実施例では、本発明の電極材料を正極に用い、前記電極材料自体の挙動をデータに反映させるため、負極には故意に金属リチウムを用いたが、当然ながら、負極に炭素材料を用いてもよい。また、電解質、セパレータの代わりに固体電解質を用いてもよい。

【0024】(実施例1) 炭酸リチウム、シュウ酸鉄、リン酸アンモニウム及び置換元素Mに対応する原料としてストロンチウムの酢酸塩を用い、 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{Sr}:\text{P}$ の元素比が1:0.9:0.1:1となるように秤量、混合し、アルゴンガス雰囲気中300℃で4時間焼成した後、得られた粉体を粉碎混合し、アルゴンガス雰囲気中300℃で8時間焼成後冷却し、乾燥雰囲気中で粉碎し、本発明の電極材料である正極活物質を得た。該正極活物質は、測定されたエックス線回折パターンより、結晶が単一相で得られていることがわかった。

【0025】該正極活物質を用い、次のようにしてコイ

ン型リチウム二次電池を試作した。断面図を図2に示す。該正極活物質、アセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレン粉末を重量比85:10:5で混合し、トルエンを加えて十分混練した。前記混練物をローラープレスにより、厚み0.8mmのシート状に成形した後、直径16mmの円形に打ち抜き、減圧下200℃で15時間熱処理し、正極1を得た。正極1は、正極集電体6の付いた正極缶4に圧着して用いた。

【0026】負極2は、厚み0.3mmのリチウム箔を直径15mmの円形に打ち抜き、負極集電体7を介して負極缶5に圧着して用いた。電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1で混合した溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1.0mol/lの濃度で溶解したものをを用いた。セパレータ3にはポリエチレン製微多孔膜を用いた。8は絶縁パッキングである。上記正極、負極、電解液及びセパレータを用いて、図2に示す直径20mm、厚さ1.6mmのコイン型リチウム電池を作製した。この電池を本発明電池A1とする。

【0027】(実施例2)置換元素Mに対応する原料としてカルシウムの酢酸塩を使用し、Li:Fe:Ca:Pの元素比が1:0.9:0.1:1となるように秤量したこと以外は、実施例1と同様にして本発明の電極材料を得た。得られた電極材料のエックス線回折パターンより、結晶が単一相で得られていることが分かった。また、実施例1と同様にコイン型リチウム電池を作製した。この電池を本発明電池A2とする。

【0028】(実施例3)置換元素Mに対応する原料としてアルミニウムの酢酸塩とマグネシウムの酢酸塩を使用し、Li:Fe:Al:Mg:Pの元素比が1:0.9:0.05:0.05:1となるように秤量したこと以外は実施例1と同様にして本発明の電極材料を得た。得られた電極材料のエックス線回折パターンより、結晶が単一相で得られていることが分かった。また、実施例1と同様にコイン型リチウム電池を作製した。この電池を本発明電池A3とする。

【0029】(比較例1)Mの置換元素を使用せず、炭酸リチウム、シュウ酸鉄及びリン酸アンモニウムを用い、Li:Fe:Pのモル比が1:1:1となるように秤量したこと以外は実施例1と同様にして本発明の電極材料を得た。得られた電極材料のエックス線回折パターンより、結晶が単一相で得られていることが分かった。

また、実施例1と同様にコイン型リチウム電池を作製した。この電池を比較電池B1とする。

【0030】このようにして作製した本発明電池A1、A2、A3及び比較電池B1を用いて定電流充放電サイクル試験を行った。試験条件は、充電電流3mA、充電終止電圧4.2V、放電電流3mA、放電終止電圧3.0Vとした。充放電試験の結果を図1に示す。

【0031】図1から明らかなように、本発明による電池1~3は、比較電池1に比べて初期充放電容量が大きく、さらに充放電サイクルによる容量低下が小さかった。

【0032】本実施例では、置換元素Mが、ストロンチウム、カルシウム、アルミニウム、マグネシウムの場合について挙げたが、バリウム、スカンジウム、イットリウム、亜鉛、ガリウム、インジウム、シリコン及びいくつかの希土類元素を用いても同様の効果が確認された。さらに、Mを2種類以上併用した場合においても同様の効果が確認された。

【0033】このように、LiFePO₄のFeをマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、インジウム、珪素、希土類元素から選ばれる1種類以上の元素で置換することにより、初期容量の増大とサイクルの安定性が実現できる。

【0034】

【発明の効果】本発明は上述の如く構成されているので、放電容量が大きく、サイクル安定性に優れた長寿命のリチウム二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

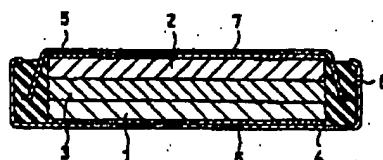
【図1】本発明電池及び比較電池の充放電サイクル性能を比較したグラフである。

【図2】本発明電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極缶
- 5 負極缶
- 6 正極集電体
- 7 負極集電体
- 8 絶縁パッキング

【図2】



【図1】

